Composition cosmétique comprenant un ester particulier et ses utilisations

La présente invention se rapporte à une composition, notamment de maquillage ou de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, aussi bien du visage que du corps humain, des lèvres ou des phanères des êtres humains, comme les cheveux, les cils, les sourcils ou les ongles, comprenant un milieu physiologiquement acceptable qui contient une phase grasse comprenant un ester particulier. Cette composition possède des propriétés cosmétiques remarquables, en particulier de tenue, et confère au maquillage ou au soin des propriétés de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.

La composition de l'invention peut en particulier se présenter sous forme d'un produit de maquillage des matières kératiniques (peau, lèvres, phanères) ayant en particulier des propriétés de soin et/ou de traitement non thérapeutique. Elle constitue notamment un rouge à lèvres ou un brillant à lèvres, un fond de teint, une poudre libre ou compactée, un fard à joues ou à paupières, une base de maquillage, un anticernes, un produit pour tatouage, un mascara, un eye-liner, un vernis à ongles, un produit de bronzage artificiel de la peau, un produit de coloration ou de soin des cheveux.

L'utilisation de composés siliconés dans des compositions cosmétiques, notamment de maquillage, est connue des formulateurs. On peut citer par exemple le brevet EP-A-0407205 qui décrit une composition comprenant l'association d'une gomme de silicone et d'une huile siliconée permettant l'obtention de bonnes propriétés de tenue, d'étalement et de confort de la composition.

20

25

30

40

45

50

55

Ces composés confèrent en effet aux compositions cosmétiques d'excellentes propriétés sensorielles, notamment un toucher non gras, des propriétés d'étalement et de glissant et permettent, notamment, d'obtenir sur la peau un film particulièrement homogène.

Il est également connu d'utiliser ces composés siliconés en vue d'augmenter la tenue des compositions cosmétiques, en particulier de maquillage, et/ou réduire leur migration.

Par "migration", on entend un débordement de la composition (et en particulier de la couleur) hors du tracé initial du maquillage, entraînant un effet inesthétique. La migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à lèvres et des fards à paupières classiques.

Les problèmes de mauvaise tenue se caractérisent par une modification de la couleur (virage, palissement) généralement par suite d'une interaction avec le sébum et/ou la sueur sécrétés par la peau dans le cas de fond de teint et de fard ou d'une interaction avec la salive dans le cas des rouges à lèvres. Ceci oblige l'utilisateur à se remaquiller très souvent, ce qui peut constituer une perte de temps.

Cependant, les composés siliconés peuvent présenter des problèmes de compatibilité (solubilité) avec d'autres composés hydrocarbonés conventionnellement utilisés dans les compositions cosmétiques, ce qui en limite l'utilisation.

D'autre part, les cosméticiens recherchent actuellement des matières premières présentant une tolérance optimale vis-à-vis des matières kératiniques, tout en présentant des propriétés de respect de l'environnement, ce qui n'est pas toujours le cas des composés siliconés.

Le demandeur a constaté, de façon surprenante, que les esters particuliers selon l'invention présentent des propriétés équivalentes à celles des composés siliconés tout en ayant une compatibilité (solubilité) plus étendue. Ceci permet une plus grande diversité dans les formulations. De plus, les esters selon l'invention présentent une plus grande innocuité vis-àvis des matières kératiniques et peuvent donc être formulés en complément ou en substitution des composés siliconés.

L'utilisation de tels esters permet l'obtention de compositions présentant de bonnes propriétés cosmétiques et sensorielles, notamment de tenue, en particulier de la couleur, de non migration et de confort, non irritante pour les matières kératiniques et présentant un aspect plus ou moins brillant adapté au désir des consommatrices.

5

10

15

20

25

Le document EP 1 040 814 enseigne des compositions de vernis à ongles contenant un polymère acrylique, l'ester de l'acide tertio-butylique et de triméthyl-2,2,4-pentane-diol-1,3, et un deuxième solvant organique. Ces compositions de vernis présentent des bonnes propriétés d'adhérence sur l'ongle, de brillance et se démaquillent facilement.

Il a été décrit dans les brevets US 4 243 657 et US 4 224 311, des compositions cosmétiques contenant des mono ou diesters d'acide néo et de diols. Ces compositions permettent d'améliorer la résistance mécanique des cheveux au brossage et au séchage. Elles présentent également une meilleure stabilité à l'oxydation.

Enfin, le document WO 03/026698 décrit des diesters de diols. Ces diesters sont des esters de l'acide néopentanoïque avec des oxydes d'alkylènes non ramifiés de formule $HO(C_nH_{2n}O)_mH$ tel que n est égal à 2 ou 3 et m est compris entre 2 et 4.

La présente invention a pour premier objet une composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse comprenant au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1 \xrightarrow{R_2} C \xrightarrow{COOH} (I)$$

dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, caractérisée en ce que ledit polyol est choisi parmi les polyols comprenant un atome de carbone, situé en alpha du carbone portant une fonction alcool, qui est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle et leurs associations, au moins l'un des radicaux alkyle, aryle, aralkyle contenant au moins une fonction alcool, ledit polyol n'étant pas le triméthyl-2,2,4-pentanediol-1,3.

La présente invention a pour deuxième objet une composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse comprenant au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1 \longrightarrow C \longrightarrow COOH$$
 (I)

35

40

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, ledit acide comprenant de 5 à 9 atomes de carbone et ledit polyol n'étant pas un composé de formule $HO(C_nH_{2n}O)_mH$ tel que n est égal à 2 ou 3 et m est compris entre 2 et 4.

Selon ces deux premiers objets, le mot « ester », selon l'invention, signifie selon les cas un monoester, un diester, un triester ou plus généralement un polyester.

La présente invention a pour troisième objet une composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse comprenant au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

5

15

20

25

30

45

$$R_1 - C - COOH \qquad (I)$$

$$R_3$$

dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, ledit ester comprenant au moins trois fonctions ester.

Selon les trois objets de l'invention, par « au moins » un ester, on entend un ou plusieurs esters.

Par « physiologiquement acceptable », on entend non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains.

Le milieu physiologiquement acceptable de la composition selon l'invention est en particulier cosmétiquement acceptable, c'est à dire agréable de goût, de toucher, d'aspect et/ou d'odeur, applicable plusieurs jours pendant plusieurs mois.

Par "fonctionnalisé", on entend un radical comprenant un hétéroatome, c'est-à-dire un atome différent de l'atome de carbone (tel qu'un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, de fluor) ou un groupement fonctionnel tel qu'un groupement carboxyle -COOH, hydroxyle -OH, amide -NHR ou ester -COOR, R représentant un radical alkyle.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un des esters décrits précédemment, dans une composition cosmétique, comme agent pour conférer à ladite composition des propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'au moins un des esters décrits précédemment, dans une composition cosmétique présentant des propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.

La présente invention se rapporte également à un procédé cosmétique pour conférer à un film de composition cosmétique des propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration, consistant à introduire dans ladite composition au moins un des esters décrits précédemment.

40 L'ester de la composition selon l'invention peut résulter d'une estérification totale ou partielle.

Un ester total est un ester ne comprenant pas de groupement OH libre, parce que toutes les fonctions alcool dudit polyol ont réagi avec une molécule d'acide de formule (I), et parce que l'acide de formule (I) ne comprend pas dans sa structure un groupement hydroxyle.

Un ester partiel comprend au moins un groupement OH, lequel peut être une fonction alcool du polyol qui n'a pas réagi avec une fonction acide de l'acide de formule (I). Un ester partiel

peut également résulter de la réaction totale d'un polyol avec un acide de formule (I) tel que l'un au moins des radicaux R₁, R₂ et R₃ contient un groupe hydroxyle.

L'ester de la composition selon l'invention résulte de la réaction d'un acide carboxylique de formule (I) avec un polyol.

Acide carboxylique

5

10

20

25

40

45

50

Selon les trois objets de l'invention, le carbone situé en alpha de la fonction acide de l'acide carboxylique de formule (I) est trisubstitué par un groupe hydrocarboné. Cet atome de carbone est donc directement lié à 4 atomes de carbone et est appelé carbone « néo ». Un acide comportant une telle structure est appelé acide « néo » et sera désigné ainsi dans la suite du texte. Les radicaux R₁, R₂ et R₃ sont avantageusement choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle saturés.

15 L'acide carboxylique « néo » peut être un monoacide ou un polyacide, à savoir qu'au moins un des radicaux R₁, R₂ ou R₃ contient un groupement fonctionnel -COOH. De préférence, l'acide carboxylique est un monoacide.

Le polyol peut être un diol, un triol ou un tétraol.

Selon le deuxième objet de l'invention, le carbone situé en alpha de la fonction acide de l'acide carboxylique de formule (I) est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux hydrocarbonés aliphatiques saturés ou insaturés, ramifiés ou non ramifiés, comportant notamment de 1 à 5 atomes de carbone, à la condition que le nombre d'atomes de carbone de l'acide carboxylique de formule (I) soit compris allant de 5 et 9.

Le nombre d'atomes de carbone de l'acide carboxylique de formule (I) va de préférence de 5 à 7.

30 Les radicaux R₁, R₂ et R₃ sont avantageusement, choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle saturés ayant de 1 à 5 atomes de carbones. Les radicaux R₁, R₂ et R₃ sont notamment choisis indépendamment parmi le méthyle, l'éthyle, le propyle, l'isobutyle, l'isopropyle, le butyle et le pentyle, à la condition que le nombre d'atomes de carbone de l'acide carboxylique de formule (I) soit compris allant de 5 et 9. 35

Selon le deuxième objet de l'invention, on utilise préférentiellement un acide carboxylique « néo » choisi parmi l'acide néopentanoïque de formule CH3-C(CH3)2-COOH, l'acide néohexanoïque et l'acide néoheptanoïque de formule C₃H₇-C(CH₃)₂-COOH. On préfère l'acide néopentanoïque tel que les radicaux R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux méthyle.

Selon les premier et le troisième objets de l'invention, le carbone situé en alpha de la fonction acide de l'acide carboxylique de formule (I) est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, et leurs associations, ces radicaux pouvant être identiques ou différents.

Par radical alkyle, on entend une chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée ou insaturée. ramifiée ou non ramifiée, comportant notamment de 1 à 28 atomes de carbone.

Le mot « ramifié » signifie au moins une chaîne pendante hydrocarbonée comportant au moins 1 atome de carbone.

Par radical aryle, on entend un radical dérivé d'un composé cyclique aromatique par élimination d'un atome d'hydrogène tel que par exemple les radicaux phényle ou tolyle.

Par radical aralkyle, on entend une chaîne alkyle substituée par un radical aryle, par exemple du type R'-C₆H₅, R' étant un alkyle en C₁-C₅, comme par exemple les radicaux benzyle ou phénéthyle.

- Ces radicaux alkyle, aryle ou aralkyle peuvent être fonctionnalisés ce qui signifie qu'ils peuvent comprendre dans leur structure un hétéroatome, c'est-à-dire un atome différent de l'atome de carbone (tel qu'un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, de fluor) ou un groupement fonctionnel tel qu'un groupement carboxyle -COOH, hydroxyle -OH, amide -NHR ou ester -COOR, R représentant un alkyle.
 - De façon préférentielle, les radicaux R_1 , R_2 et R_3 sont choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle ou aralkyle non fonctionnalisés.
- Selon les premier et le troisième objets de l'invention, les radicaux R₁, R₂ et R₃ sont choisis avantageusement indépendamment parmi les radicaux alkyle saturés de préférence parmi les radicaux alkyle saturés en C₁- C₁₅, et mieux, en C₁- C₆ comme par exemple le radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, pentyle, isopentyle, hexyle.
- Selon les premier et le troisième objets de l'invention, l'acide carboxylique « néo » comprend avantageusement un nombre total d'atomes de carbone allant de 5 à 30, et mieux de 5 à 15, et mieux encore de 5 à 10.
- Selon les premier et le troisième objets de l'invention, on utilise préférentiellement un acide carboxylique « néo » choisi parmi l'acide néopentanoïque de formule CH₃-C(CH₃)₂-COOH, l'acide néohexanoïque, l'acide néoheptanoïque de formule C₃H₇-C(CH₃)₂-COOH, l'acide néodécanoïque de formule C₆H₁₃-C(CH₃)₂-COOH, et leurs mélanges.

 De manière plus préférentielle, l'acide carboxylique « néo » est l'acide néopentanoïque.

Polyol

40

45

10

- Selon le premier objet de l'invention, le polyol est choisi parmi les polyols « néo » c'est à dire les polyols qui contiennent un atome de carbone, situé en alpha du carbone portant une fonction alcool, qui est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle et leurs associations, au moins l'un des radicaux alkyle, aryle, aralkyle contenant au moins une fonction alcool. Cet atome de carbone directement lié à 4 autres atomes de carbone est donc un carbone « néo » comme défini plus haut.
 - Avantageusement, le polyol « néo » contient un atome de carbone situé en alpha du carbone portant une des fonctions alcool qui est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle saturés, de préférence les radicaux alkyle saturés en C₁-C₁₅, et mieux en C₁-C₆, au moins l'un des radicaux alkyle contenant au moins une fonction alcool.
 - Comme polyol « néo », on choisit en particulier le triméthylol propane de formule HOCH₂-C(C₂H₅)(CH₂OH)₂, le pentaérythritol de formule HOCH₂-C(CH₂OH)₂-CH₂OH, le néopentyl glycol et leurs mélanges.
 - Le polyol « néo » comprend avantageusement un nombre d'atomes de carbone allant de 5 à 20, et de préférence de 5 à 10. Le polyol peut être un diol, un triol ou un tétraol.
- Comme diol néo, on choisit en particulier le néopentyl glycol de formule 50 HOCH₂-C(CH₃)₂-CH₂OH.
 - Selon le troisième objet, l'ester comprend au moins trois fonctions ester et il est obtenu par réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I).

Le polyol peut comprendre deux groupements hydroxyle ou plus, et l'acide de formule (I) peut comprendre des radicaux R₁, et/ou R₂ et/ou R₃ fonctionnalisés par des groupements ester ou encore les radicaux . R₁, R₂ et/ou R₃ sont fonctionnalisés par un groupement ester

Dans le cas où un seul des groupements hydroxyle du polyol réagit avec l'acide de formule (I), les radicaux R₁, R₂ et/ou R₃ sont fonctionnalisés par deux groupements ester.

Si le polyol comprend deux groupements hydroxyle ou si deux seulement des groupements hydroxyle du polyol réagissent chacun avec un acide de formule (I) alors un au moins des acides de formule (I) ayant réagi avec le polyol comporte un groupement ester.

Enfin, si le polyol comprend au moins trois groupements hydroxyle, l'acide de formule (I) ayant réagi avec chacun des groupements hydroxyle du polyol ne comprend pas nécessairement au moins un radical R_1 , R_2 et/ou R_3 fonctionnalisés par un groupement ester.

Selon le deuxième ou le troisième objet de l'invention, le polyol peut donc comprendre un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 20, et de préférence de 3 à 10. Le polyol peut être un diol, un triol ou un tétraol. Le polyol est de préférence un polyol aliphatique dont le squelette est saturé.

Selon le deuxième objet de l'invention, le polyol peut être choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, les polypropylène glycol, les polyéthylène glycol différents d'un composé de formule $HO(C_nH_{2n}O)_mH$ tel que n est égal à 2 ou 3 et m est compris entre 2 et 4, le glycérol, le diglycérol, le triglycérol, l'isopentyl diol, le sorbitol et leurs mélanges.

Selon le troisième objet de l'invention, le polyol peut être choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, les polyeropylène glycol, les polyethylène glycol, le glycérol, le diglycérol, le triglycérol, l'isopentyl diol, le sorbitol et leurs mélanges.

Selon le deuxième ou le troisième objet de l'invention, le polyol peut être choisi parmi les polyols « néo » comme décrits ci-dessus, par exemple le triméthylol propane, le pentaérythritol, le néopentyl glycol, ou leurs mélanges.

Ester

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

De préférence, l'ester de la composition selon l'invention se présente sous forme liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg ou 1,01.10⁵Pa). Cet ester est en particulier une huile. Par "huile", on entend tout milieu non aqueux liquide et insoluble dans l'eau à température ambiante et pression atmosphérique.

Selon le premier objet de l'invention, l'ester utilisé dans la composition de l'invention peut être avantageusement choisi parmi le di-néopentanoate de néopentylglycol (C₁₅), le di-néoheptanoate de néopentylglycol (C₁₉) et leurs mélanges. (Le C_n entre parenthèses représente le nombre total d'atomes de carbone du composé cité).

Selon le deuxième objet de l'invention, l'ester utilisé dans la composition de l'invention peut être avantageusement choisi parmi le tri-néopentanoate de glycéryle (C_{18}), le tri-néopentanoate de glycéryle (C_{24}), et leurs mélanges. (Le C_n entre parenthèses représente le nombre total d'atomes de carbone du composé cité).

Selon le troisième objet de l'invention, l'ester est un polyester et comprend au moins trois fonctions ester -COO-. Il peut être un triester, un tétraester ou un pentaester. Le polyester comprenant au moins trois fonctions ester résulte de la réaction d'un acide carboxylique de formule (I) avec un polyol.

L'ester de la composition peut résulter d'une estérification totale ou partielle (dans ce dernier cas, l'ester comporte une ou plusieurs fonctions -OH libre). L'ester ne contient avantageusement aucun groupe hydroxyle libre, en ce sens que tous les groupes hydroxyles du polyol ont réagi avec une molécule d'acide carboxylique ne contenant pas un groupement hydroxyle.

Selon le troisième objet de l'invention, l'acide carboxylique de formule (I) peut être un monoacide ou un polyacide carboxylique et le polyol peut être un diol, un triol ou un tétraol, ledit acide et ledit polyol étant choisis de telle sorte que leur réaction conduise à un ester total ou partiel comprenant au moins trois fonctions ester.

Le polyester résulte de préférence de la réaction d'un monoacide carboxylique de formule (I) avec un triol (polyol comprenant au moins trois groupes hydroxyle). Le polyester est de préférence un ester total en ce sens qu'il ne comporte pas une fonction -OH libre.

15 Le polyester est par exemple le tri-néodécanoate de glycéryle (C₃₃).

5

10

20

30

35

45

50

55

L'ester de la composition selon la présente invention peut représenter de 0,1 à 99,9 %, de préférence de 1 à 99% et mieux de 5 à 90% du poids total de la composition. Il représente par exemple de 5 à 60% du poids total de la composition.

Avantageusement, l'ester est en quantité suffisante pour conférer à la composition des propriétés de brillance et/ou de tenue dans le temps et/ou de non migration et/ou de confort.

Cet ester peut être préparé selon les méthodes connues de l'homme du métier. On peut par exemple citer les documents suivants dans lesquels la synthèse de ce composé est décrite : PAWLENKO Justus, Liebigs Ann. Chem. 663 (1963) ; M. FEFER et A.J. RUTKOWSKI, JAOCS 45, 5 -10 (1968) ; B. PAULSEN, Chem. Ber. 104, 1281-1294 (1971) ; V.A. BOCHKOVA, J. Appl. Chem. USSR 46, 1929-1932 (1973) et les brevets US-A-3 441 600 et US-A-3 523 084 de la société SINCLAIR RESEARCH INC.

Les quantités des différents ingrédients de la composition selon l'invention sont données en pourcentages en poids par rapport au poids total de ladite composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un agent de coloration qui peut être choisi parmi les colorants hydrosolubles ou liposolubles, les pigments, les nacres ou pigments nacrés et leurs mélanges.

Par « pigments », il faut comprendre des particules blanches ou colorées insolubles dans la phase grasse liquide de la composition, destinées à colorer et/ou opacifier la composition.

Par « nacres » ou « pigments nacrés » il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées, insolubles dans la phase grasse liquide de la composition.

Par « colorants », il faut comprendre des composés généralement organiques solubles dans les corps gras comme les huiles ou dans une phase hydroalcoolique.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red n° 17, le D&C Green n° 6, le β-carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow n° 11, le D&C Violet n° 2, le D&C orange n° 5, le jaune quinoléine, le rocou, les bromoacides.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène, le caramel. Les colorants liposolubles et hydrosolubles peuvent représenter de 0,001 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 6 %.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir,

jaune, brun ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type laques organiques de baryum, strontium, calcium ou aluminium dont celles soumises à une certification par la Food and Drug Administration (FDA) (exemple D&C ou FD&C) et ceux exempts de la certification FDA comme les laques à base de carmin de cochenille. Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0,05 à 40% du poids de la composition finale, et de préférence à raison de 2 à 20 % pour une composition non pulvérulente. Pour une composition pulvérulente, ils peuvent représenter jusqu'à 70 % du poids total de la composition.

PCT/FR2003/002357

10

15

WO 2005/018584

Les nacres ou pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. On peut ainsi utiliser des pigments à propriétés goniochromatiques, notamment à cristaux liquides ou multicouches. Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0,001 à 20 % du poids total de la composition, de préférence à un taux de l'ordre de 1 à 15 %.

De manière générale, les agents de coloration représentent de 0,001 à 60 %, et mieux de 0,01 à 50 %, et mieux encore, de 1 à 40 % du poids total de la composition.

De préférence, l'agent de coloration est choisi parmi les pigments, les nacres et leurs mélanges.

25

30

35

40

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition selon l'invention comprend en outre au moins une charge.

Par « charge », on entend toute particule incolore ou blanche choisie parmi les charges minérales ou organiques, lamellaires, sphériques ou oblongues, chimiquement inerte dans la composition. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide comme le Nylon® (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile telles que l'Expancel® (Nobel Industrie), les particules de polymère acrylique, notamment de copolymère d'acide acrylique comme le Polytrap® (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le dicalcium phosphate, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, et leurs mélanges. Ces charges peuvent être traitées ou non en surface notamment pour les rendre lipophiles.

De préférence, les charges possèdent une granulométrie inférieure à 50 μm et peuvent représenter de 0,01 à 35%, de préférence de 0,05 à 25% et mieux de 0,5 à 15% du poids total de la composition, si elles sont présentes.

La composition selon l'invention peut avantageusement comprendre au moins un composé non aqueux additionnel différent de l'ester utilisé dans la composition selon l'invention, choisi parmi les huiles, les corps gras pâteux à température ambiante, les cires, les gommes, les résines, les polymères lipophiles et leurs mélanges.

WO 2005/018584 PCT/FR2003/002357

Ce composé non aqueux additionnel peut représenter de 0,001 à 90% du poids total de la composition, de préférence, de 0,05 à 60% et mieux de 1 à 50%.

En particulier, elle contient, en outre, au moins une cire. Par "cire" au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C pouvant aller jusqu'à 200° C, une dureté supérieure à 0,5 MPa, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

10

35

40

45

15 La cire peut être choisie parmi les cires solides à température ambiante, telles que les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles éventuellement modifiée, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les cires de polyéthylène ou de copolymère d'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les huiles hydrogénées, les esters gras et les glycérides 20 concrets à 25°C. On peut également utiliser des cires de silicone, parmi lesquelles on peut citer les alkyle, alcoxy et/ou esters de polyméthylsiloxane. Les cires peuvent se présenter sous forme de dispersions stables de particules colloïdales de cire telles qu'elles peuvent être préparées selon des méthodes connues, telles que celles de "Microemulsions Theory and Practice", L. M. Prince Ed., Academic Press (1977), pages 21-32. De préférence, les 25 cires utilisées ont une température de fusion au moins égale à 45°C. La cire peut représenter de 0,01 à 50 %, de préférence de 2 à 40 %, et mieux de 5 à 30 % du poids total de la composition.

Les gommes utilisables dans l'invention se présentent généralement sous forme solubilisée dans une huile et les résines peuvent être liquides ou solides à température ambiante.

La nature et la quantité des gommes, corps pâteux sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées.

Les huiles additionnelles peuvent être des huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées. Ces huiles peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. "Par huile hydrocarbonée", on entend une huile comportant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique. A titre d'exemple d'huile additionnelle utilisable dans l'invention, on peut citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène;
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras ayant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou l'huile de jojoba ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline ;
- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme les huiles de formule R₄COOR₅ dans laquelle R₄ représente le reste d'un acide carboxylique aliphatique comportant de 1 à 39 atomes de carbone et R₅ représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone avec 10 = R₄ + R₅ = 41 comme par exemple, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le stéarate d'octyl 2-dodécyle, l'érucate d'octyl 2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octyl hydroxy stéarate, l'hydroxy stéarate d'octyl dodécyle, le diisostéaryl malate, des heptanoates, octanoates,

WO 2005/018584 PCT/FR2003/002357

décanoates d'alcools gras ; certains esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol ;

- les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;
- les huiles fluorées éventuellement partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ;
- les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones (telles que la phényl triméthicone vendue sous le nom commercial DC556 par Dow Corning), les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphényl siloxanes, les diphényl diméthyl triméthylsiloxysilicates.
- et leurs mélanges.

Les huiles additionnelles peuvent représenter de 0,01 à 90 % du poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 60 % et mieux de 1 à 35 %.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, au moins un additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, tel que de l'eau, des antioxydants, des conservateurs, des neutralisants, des gélifiants lipophiles ou de composés non aqueux liquides, des gélifiants de phase aqueuse, des dispersants, des actifs cosmétiques, et leurs mélanges. Ces additifs, à l'exception de l'eau qui peut représenter de 0 à 80 % et par exemple de 1 à 70 et mieux de 1 à 60 % du poids total de la composition, peuvent être présents dans la composition à raison de 0,0005 à 20% du poids total de la composition et mieux de 0,001 à 10%.

25

30

20

5

10

Par « actif cosmétique », on entend un composé lipophile ou hydrophile apportant un bénéfice aux matières kératiniques et plus spécialement à la peau et aux lèvres.

Comme actif cosmétique utilisable dans l'invention, on peut citer les vitamines A, E, C, B₃, F, les provitamines comme le D-panthénol, les actifs apaisants comme l'α-bisabolol, l'aloe vera, l'allantoïne, les extraits de plantes ou les huiles essentielles, les agents protecteurs ou restructurants comme les céramides, les actifs fraîcheur comme le menthol et ses dérivés, les émollients (beurre de cacao, diméthicone), les hydratants (arginine PCA), les actifs antirides, les acides gras essentiels, les filtres solaires, et leurs mélanges.

35

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les applications des compositions selon l'invention sont multiples et concernent l'ensemble des produits cosmétiques colorés ou non et plus particulièrement les produits de maquillage des lèvres tels que les rouges à lèvres ou les brillants à lèvres et les produits de maquillage pour le teint, à savoir la peau du visage, tels que les fonds de teint, les anticernes, les poudre libres ou compactées, les fards à joues ou à paupières, les blush, les bases de maquillage.

45

50

55

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les compositions selon l'invention peuvent être préparées de manière usuelle par l'homme du métier. Elles peuvent se présenter sous forme d'un produit coulé, et par exemple sous la forme d'un stick ou bâton, ou sous la forme de coupelle utilisable par contact direct ou à l'éponge ou encore dans une bouillotte. En particulier, elles trouvent une application en tant que fond de teint coulé, fard à joues ou à paupières coulé, rouge à lèvres, base ou baume de soin pour les lèvres, produit anti-cernes. Elles peuvent aussi se présenter sous forme d'une pâte souple ou encore de gel, de crème plus ou moins fluide. Elles peuvent alors constituer des fonds de teint ou des rouges à lèvres, des brillants à lèvres (gloss en terminologie anglo-saxonne), des produits solaires ou de coloration de la peau.

Les compositions de l'invention peuvent être anhydres et contenir moins de 5 % d'eau ajoutée par rapport au poids total de la composition. Elles peuvent alors se présenter notamment sous forme de gel huileux, de liquide huileux, de pâte ou de stick ou encore sous forme de dispersion vésiculaire contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques.

Elles peuvent aussi se présenter sous forme d'une émulsion simple ou multiple à phase continue huileuse ou aqueuse, de dispersion huileuse dans une phase aqueuse grâce à des vésicules contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques. Ces formes galéniques sont préparées selon les méthodes usuelles des domaines considérés.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition, colorée ou non, de soin de la peau, sous forme d'une composition de protection solaire ou de démaquillage ou encore sous forme d'une composition hygiénique. Si elle contient des actifs cosmétiques, elle peut alors être utilisée comme base de soin ou de traitement non thérapeutique pour la peau comme les mains ou le visage ou pour les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent), produit de bronzage artificiel de la peau.

La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit de maquillage coloré de la peau, en particulier du visage comme un blush, un fard à joues ou à paupières, de maquillage du corps comme un produit de tatouage semi-permanent ou de maquillage des lèvres comme un rouge ou un brillant à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement non thérapeutique, un produit de maquillage des phanères comme par exemple un vernis à ongles, un mascara, un eyeliner, un produit de coloration ou de soin des cheveux.

25

20

De préférence, la composition selon l'invention se présente sous la forme d'un produit de maquillage des lèvres tel qu'un rouge à lèvres ou un brillant à lèvres ou un produit de maquillage du teint, à savoir de la peau du visage, tel qu'un fond de teint.

Un produit de maquillage des lèvres se présente avantageusement sous forme anhydre.
Un produit de maquillage du teint se présente préférentiellement sous la forme d'une émulsion, notamment d'une émulsion huile-dans-eau.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer de manière non limitative l'objet de la présente invention. Les quantités sont données en pourcentage massique.

40

35

Exemple 1 : Mesures de viscosité et propriétés d'étalement de composés selon l'invention et selon l'art antérieur.

Les inventeurs ont comparé les viscosités et les propriétés d'étalement des composés suivants :

- Le polydiméthylsiloxane fabriqué ou commercialisé par la société Dow Corning sous la référence DOW CORNING * FLUID 200 - 5 cSt qui est une huile siliconée couramment utilisée dans les compositions cosmétiques de l'art antérieur.

50

- Le di-néopentanoate de néopentyl glycol fabriqué ou commercialisé par la société BSI sous la référence NEOFEEL 55 [®], qui est un ester tel qu'utilisé dans la composition selon l'invention.
- 55 <u>1.1 Mesures de viscosités</u>

La viscosité est mesurée à 20°C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield « DV-II+ » de type LV avec un mobile numéro 1 tournant à 100 tr/min.

12

Les résultats sont donnés dans le tableau I suivant :

Tableau (I)

Composé	Viscosité à 20°C (en cP)
polydiméthylsiloxane (DOW CORNING * FLUID 200 - 5cSt)	7,56
di-néopentanoate de néopentyl glycol (NEOFEEL 55 ®)	11,1

10

15

1.2. Mesure des propriétés d'étalement

On prépare un support constitué d'un papier filtre « sans cendre » d'une porosité de 25 µm et d'un diamètre de 90 mm, commercialisé par la société Prolabo.

On prélève ensuite 0,1 ml du composé à tester que l'on dépose au centre du papier filtre, puis on le laisse migrer à 20°C.

Au bout de 20 min, on effectue la mesure du diamètre de la tâche obtenue à l'aide d'une règle millimétrique puis on calcule la surface de la tache selon la formule suivante : surface de la tâche = $(\pi \times (diamètre de la tâche)^2)/4$.

20

Cette mesure de surface est réalisée six fois pour le même composé. L'étalement du composé correspond à la moyenne des six surfaces obtenues. Les résultats sont donnés dans le tableau (II) ci-après.

25

Tableau (II)

Composé	Etalement (en cm²)	Ecart type
Polydiméthylsiloxane (DOW CORNING® FLUID 200 - 5cSt)	29,8	2,3
Di-néopentanoate de néopentyl glycol (NEOFEEL 55 ®)	29	1,1

35

30

Ces résultats montrent que le polydiméthylsiloxane 5 cSt et le di-néopentanoate de néopentyl glycol ont des viscosités et des propriétés d'étalement similaires. Il est donc possible de substituer le polydiméthylsiloxane par le di-néopentanoate de néopentyl glycol dans une formulation cosmétique et d'obtenir des propriétés cosmétiques proches tout en avant des propriétés, notamment de non migration, supérieures. Ceci est démontré dans les exemples suivants.

Exemples 2 et 3 : Sticks de rouges à lèvres

Les inventeurs ont comparé les propriétés de deux compositions selon l'invention et l'art 40 antérieur telles que présentées dans le tableau (III). La composition de l'exemple 2 selon l'invention contient du di-néopentanoate de néopentyl glycol et la composition de l'exemple 3 (comparatif) contient du polydiméthylsiloxane (5 cSt).

Tableau (III)

Matières premières	Exemple 2 (invention)	Exemple 3 (comparatif)
Phase A		
Malate de di-isostéaryle	4,1	4,1
Cire de lanoline oxypropylènée	4,1	4,1
Polybutylène	8,2	8,2
Octyl -2 dodécanol	4,1	4,1
Néopentanoate d'octyl-2 dodécyle	0,9	0,9
BHT	0,04	0,04
Phase B		
Polyisobutène hydrogéné (fabriqué ou commercialisé sous la référence Parléam [®] par la société Nippon Oil and Fats)		qsp 100
Hectorite modifiée (Bentone [®] 38V d'Elementis)	0,8	0,8
Phase C	10.0	100
Cire de polyéthylène (Mw* = 500 g/mol)	10,8	10,8
Stéarate d'octacosanyle	3,6	3,6
Coco-glycérides hydrogénés	5	5
Phase D	<u> </u>	
Titanium dioxide	2,7	2,7
DC Red 7	2,2	2,2
DC Red 27 aluminium lake	1,8	1,8
Yellow 6 aluminium take	3	3
Iron oxides (CI 77499)	2	2
Phase E		<u> </u>
Polydiméthylsiloxane (DOW CORNING ® 200 FLUID - 5 cst)	-	17,3
Di-néopentanoate de néopentyl glycol (NEOFEEL 55 ®)	17,3	-
Phase F		
Acétate d'alpha tocophéryle	0,3	0,3
Méthoxycinnamate d'éthylhexyle	0,7	0,7
Parfum	0,2	0,2

^{*}Mw = masse molaire

Mode opératoire

5

15

20

Dans un premier temps, les pigments (phase D) sont dispersés et broyés dans la phase A à l'aide d'un broyeur tricylindre.

Parallèlement, un gel de Bentone[®] (phase B) est préparé en dispersant, à l'aide d'un homogénéïsateur haute pression, la Bentone[®] dans le Parléam.

Les pigments broyés dans la phase A ainsi que le gel de Bentone® sont mis dans un poêlon dans lequel on ajoute les cires (phase C), puis chauffés à 100°C pendant 2 heures et homogénéisés à l'aide d'un agitateur de Raynerie.

La phase E est ensuite ajoutée ainsi que les actifs (phase F) et le mélange est homogénéisé pendant 5 min puis coulé dans un moule approprié à 42°C pour former des sticks. Le moule est ensuite placé à -20°C pendant une demi heure puis on procède au démoulage des sticks.

Evaluation sensorielle

Les compositions des exemples 2 et 3 ont été appliquées par demi-lèvres sur un panel de 5 personnes qualifiées et évaluées selon différents critères.

Les notations sur les différents critères sont comprises entre 0 (pas) et 10 (très) inclus.

Les résultats sont portés dans le tableau (IV) ci-après. 5

Tableau (IV)

	Résultats		
Critères évalués	Exemple 2 (Invention)	Exemple 3 (Comparatif)	
A l'application du stick sur les lèvres			
glissant	6,4	7	
huileux / gras	4,8	4,8	
douceur	7,8	7,4	
sec	2,8	2,6	
collant	1,8	2	
épaisseur du film	4,5	4,8	
homogénéité du film	7	7	
brillance	5,8	5,6	
couvrance**	6,6	7	
Après application		<u> </u>	
brillance	5,4	5,4	
collant	2,2	12	
agrément d'application	7,1	7	
résultat maquillage	6,8	6,6	
qualité du produit	7,1	6,9	
Après une heure		<u> </u>	
confort	5,8	6,2	
collant	2,4	2,1	
tenue du film	6,8	6,5	
migration	2,8	3,8	
brillance	3,4	3,2	

(** la couvrance est l'aptitude d'une composition de maquillage pour recouvrir le support sur 10 lequel est appliquée ladite composition, notamment pour en cacher les imperfections).

La composition de l'exemple 2 a des propriétés de non migration supérieures à celles de la composition de l'exemple 3 (comparatif), les autres critères cosmétiques étant équivalents à ceux de la composition contenant le polydiméthylsiloxane (exemple 3 comparatif).

La composition de l'exemple 2 a notamment d'excellentes propriétés de glissant, de douceur, de couvrance et d'agrément à l'application ainsi que de confort et de tenue du film de composition dans le temps.

Elle a également de bonnes propriétés de brillance à l'application et après application.

Le di-néopentanoate de néopentyl glycol peut donc avantageusement se substituer au polydiméthysiloxane dans les compositions cosmétiques pour obtenir les propriétés citées cidessus.

Exemple 4 : Stick de rouge à lèvres

15

20

25

On prépare selon le mode opératoire des exemples 2 et 3, une composition selon l'invention contenant du tri-néopentanoate de glycéryle fabriqué ou commercialisé par la société BSI sous la référence NEOFEEL TNP ®.

Malate de di-isostéaryle Cire de lanoline oxypropylènée

Polybutylène	8,2
Octyl –2 dodécanol	4,1
Néopentanoate d'octyl-2 dodécyle	0,9
BHT	0,04
Polyisobutène hydrogénée (fabriqué ou commercialisé	qsp 100
sous la référence Parléam® par la société Nippon Oil and Fats)	• •
Hectorite modifiée (Bentone®38V d'Elementis)	0,8
Cire de polyéthylène (Mw* = 500 g/mol)	10,8
Stéarate d'octacosanyle	3,6
Coco-glycérides hydrogénés	5
Titanium dioxide	2,7
DC Red 7	2,2
DC Red 27 lake	1,8
Yellow 6 lake	3
Iron oxides (CI 77499)	2
Tri-néopentanoate de glycéryle (fabriqué ou commercialisé	17,3
par la société BSI sous la référence NEOFEEL TNP ®)	
Acétate d'alpha tocophéryle	0,3
Méthoxycinnamate d'éthylhexyle	0,7
Parfum	0,2
*Mw = masse molaire	•

^{&#}x27;Mw = masse molaire

On obtient un stick de rouge à lèvres qui permet le dépôt d'un film de rouge à lèvres de bonne tenue, confortable, non irritant et qui migre peu voire pas du tout.

Exemple 5 : Fond de Teint eau-dans-huile

On prépare une composition de fond de teint qui contient, comme ester selon l'invention, le tri-néopentanoate de glycéryle fabriqué ou commercialisé par la société BSI sous la référence NEOFEEL TNP .

Phase hulleuse

5

10

1 Hase Huneuse	
Tri-néopentanoate de glycéryle (fabriqué ou commercialisé par la société BSI sous la référence NEOFEEL TNP®)	29,4
Cétyldiméthicone copolyol (fabriqué ou commercialisé par la société Goldschmidt sous la référence Abil® EM 90)	3
Mélange de stéarate de glycol acétylé et de tristéarine (fabriqué ou commercialisé par la société Guardian sous la référence Unitwix®)	0,5
Propylparaben	0,1
Phase aqueuse Eau	57,2
Sulfate de magnésium	0,7
Glycérol	5
Methylparaben	0,1
Pigments	
Oxyde de fer jaune enrobé de triisostéaryl titanate d'isopropyle (ITT)	0,6
Oxyde de fer rouge enrobé ITT	0,39
Oxyde de fer noir enrobé ITT	0,11
Dioxyde de titane enrobé ITT	2,9
Dionydo do diano omobo	~,~

Mode opératoire

Les pigments sont dispersés dans 4% de tri-néopentanoate de glycéryle à l'aide d'une 15 broyeuse tricylindre (3 passages sont effectuées dans la broyeuse). Le reste des constituants de la phase huileuse est pesé ensemble puis chauffé à 70°C. . 16

PCT/FR2003/002357

Les pigments broyés puis homogénéisés sont ajoutés à la phase hulleuse sous agitation à l'agitateur de Moritz (à une vitesse de 1000 tr min-1).

Parallèlement, les constituants de la phase aqueuse sont pesés ensemble puis chauffés à 80°C.

- La phase aqueuse est lentement ajoutée au mélange phase huileuse + pigments en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C et en passant à une vitesse d'agitation de 3000 tr min⁻¹.
 - On laisse ensuite revenir progressivement le mélange à température ambiante tout en conservant l'agitation.

10

WO 2005/018584

Le fond de teint obtenu est sous forme de crème. Il présente de bonnes propriétés de tenue tout en étant confortable.

5

REVENDICATIONS

 Composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse comprenant au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1 \longrightarrow C \longrightarrow COOH$$
 (I)

- dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, caractérisée en ce que ledit polyol est choisi parmi les polyols comprenant un atome de carbone, situé en alpha du carbone portant une fonction alcool, qui est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle et leurs associations, au moins l'un des radicaux alkyle, aryle, aralkyle contenant au moins une fonction alcool, ledit polyol n'étant pas le triméthyl-2,2,4-pentanediol-1,3.
- 2. Composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse comprenant au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$\begin{array}{c|c} R_2 \\ R_1 & C & COOH \\ R_3 \end{array} \qquad (I)$$

- dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, ledit acide comprenant de 5 à 9 atomes de carbone et ledit polyol n'étant pas un composé de formule HO(C_nH2_nO)_mH tel que n est égal à 2 ou 3 et m est compris entre 2 et 4.
- 30 3. Composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse comprenant au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1$$
 C—COOH (I)

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, ledit ester comprenant au moins trois fonctions ester.

- 5 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les radicaux R₁, R₂ et R₃ sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux alkyle saturés.
- 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'acide carboxylique est un monoacide.
 - 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyol est un diol, un triol ou un tétraol.
- 7. Composition selon la revendication 1 ou 3, caractérisée en ce que les radicaux R₁, R₂ et R₃ sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux alkyle saturés en C₁-C₁₅.
- 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que les radicaux R₁, R₂ et R₃ sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux alkyle saturés en C₁-C₆.

25

35

50

- 9. Composition selon la revendication 1 ou 3, caractérisée en ce que l'acide carboxylique comprend un nombre total d'atomes de carbone allant de 5 à 30, de préférence de 5 à 15, de préférence de 5 à 10.
- 10. Composition selon la revendication 1 ou 3, caractérisée en ce que l'acide carboxylique est choisi parmi l'acide néopentanoïque, l'acide néohexanoïque, l'acide néoheptanoïque, l'acide néodécanoïque et leurs mélanges.
- 30 11. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'acide carboxylique comprend de 5 à 7 atomes de carbone.
 - 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'acide carboxylique et est choisi parmi l'acide néopentanoïque, l'acide néohexanoïque, l'acide néoheptanoïque et leurs mélanges.
 - 13. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyol comprend un nombre d'atomes de carbone allant de 5 à 20, de préférence de 5 à 10.
- 40 14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyol contient un atome de carbone situé en alpha du carbone portant une des fonctions alcool qui est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle saturés, au moins l'un des radicaux alkyle contenant au moins une fonction alcool.
- 15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les radicaux alkyle saturés sont en C₁- C₁₅.
 - 16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les radicaux alkyle saturés sont en C_1 C_6 .
 - 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en que le polyol est choisi parmi le triméthylol propane, le pentaérythritol et leurs mélanges.
- 18. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le polyol est le néopentyl glycol.

15

30

35

45

- 19. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que le polyol comprend un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 20, de préférence de 3 à 10.
- 20. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyol est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, les polyéthylène glycol différents d'un composé de formule HO(C_nH_{2n}O)_mH tel que n est égal à 2 ou 3 et m est compris entre 2 et 4, les polypropylène glycol, le glycérol, le diglycérol, le triglycérol, l'isopentyldiol, le sorbitol et leurs mélanges.

21. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le polyol est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, les polypropylène glycol, le glycérol, le diglycérol, le triglycérol, l'isopentyldiol, le sorbitol et leurs mélanges.

- 22. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester est choisi parmi le di-néopentanoate de néopentylglycol et le di-néoheptanoate de néopentylglycol.
- 23. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que l'ester est choisi parmi le tri-néopentanoate de glycéryle et le tri-néoheptanoate de glycéryle.
 - 24. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'ester est le trinéodécanoate de glycéryle.
- 25. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que ledit ester se présente sous forme liquide à température ambiante (25°C).
 - 26. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'ester représente de 0,1 à 99,9 %, de préférence de 1 à 99 % et mieux de 5 à 90% du poids total de la composition.
 - 27. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'ester est en quantité suffisante pour conférer à la composition des propriétés de brillance et/ou de tenue dans le temps et/ou de non migration et/ou de confort.
 - 28. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent de coloration.
- 29. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de coloration représente de 0,001 à 60 %, et mieux de 0,01 à 50 %, et mieux encore, de 0,1 à 40 % du poids total de la composition.
 - 30. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une charge.
 - 31. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge représente de 0,01 à 35%, de préférence de 0,05 à 25% et mieux de 0,5 à 15% du poids total de la composition.
- 32. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé non aqueux additionnel choisi parmi les huiles, les corps gras pâteux à température ambiante, les cires, les gommes, les résines, les polymères lipophiles et leurs mélanges.

10

15

30

45

- 33. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les composés non aqueux additionnels représentent de 0,001 à 90% du poids total de la composition, de préférence, de 0,05 à 60% et mieux de 1 à 50%.
- 5 34. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une cire.
 - 35. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la cire représente de 0,01 à 50 %, de préférence de 2 à 40 %, et mieux de 5 à 30 % du poids total de la composition.
 - 36. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit de maquillage et/ou de soin du visage ou du corps, des lèvres et/ou des phanères.
 - 37. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit de maquillage pour la peau du visage.
- 38. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit de maquillage des lèvres.
 - 39. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme anhydre.
- 40. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion, telle qu'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.
 - 41. Utilisation d'au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1 - C - COOH \qquad (1)$$

$$R_3 - COOH \qquad (2)$$

- dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations,
- caractérisée en ce que ledit polyol est choisi parmi les polyols comprenant un atome de carbone, situé en alpha du carbone portant une fonction alcool, qui est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle et leurs associations, au moins l'un des radicaux alkyle, aryle, aralkyle contenant au moins une fonction alcool, ledit polyol n'étant pas le triméthyl-2,2,4-pentanediol-1,3, dans une composition cosmétique comme agent pour conférer à ladite composition des
 - propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.
 - 42. Utilisation d'au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1 - C - COOH \qquad (I)$$

$$R_3$$

dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, caractérisée en ce que ledit polyol est choisi parmi les polyols comprenant un atome de carbone, situé en alpha du carbone portant une fonction alcool, qui est trisubstitué par des radicaux choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle et leurs associations, au moins l'un des radicaux alkyle, aryle, aralkyle contenant au moins une fonction alcool, ledit polyol n'étant pas le triméthyl-2,2,4-pentanediol-1,3 dans une composition cosmétique présentant des propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.

43. Utilisation d'au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

15

20

25

5

10

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, ledit acide comprenant de 5 à 9 atomes de carbone et

ledit polyol n'étant pas un composé de formule HO(C_nH_{2n}O)_mH tel que n est égal à 2 ou 3 et m est compris entre 2 et 4,

dans une composition cosmétique comme agent pour conférer à ladite composition des propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.

44. Utilisation d'au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1 \longrightarrow C \longrightarrow COOH$$
 (1)

30

dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations,

ledit acide comprenant de 5 à 9 atomes de carbone et ledit polyol n'étant pas un composé de formule $HO(C_nH_{2n}O)_mH$ tel que n est égal à 2 ou 3 et m est compris entre 2 et 4.

dans une composition cosmétique présentant des propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.

45. Utilisation d'au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1$$
—C—COOH (I)

10

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, ledit ester comprenant au moins trois fonctions ester.

dans une composition cosmétique comme agent pour conférer à ladite composition des propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.

20

15

46. Utilisation d'au moins un ester résultant de la réaction d'un polyol avec un acide carboxylique de formule (I) suivante :

$$R_1 - C - COOH$$
 (I)

25

dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, éventuellement fonctionnalisés, et leurs associations, ledit ester comprenant au moins trois fonctions ester.

30

dans une composition cosmétique présentant des propriétés de tenue, notamment de la couleur, et/ou de brillance et/ou de confort et/ou de non-migration.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

pnal Application No PCT/FR 03/02357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/025 A61K7/027

According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC $\frac{7}{6}$ A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category •	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 5 928 652 A (BODELIN-LECOMTE SOPHIE) 27 July 1999 (1999-07-27) example COMP column 7, line 30	1,2, 4-16,18, 19, 25-30, 33, 36-39, 41-44		
X	US 5 368 857 A (CORCORAN CATHLEEN ET AL) 29 November 1994 (1994-11-29)	1-17,19, 25-27, 32-39, 41-46		
	column 1, line 1 - line 3 column 5, line 20 - line 21/			

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed 	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 February 2004	03/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer
NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Krattinger, B
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interpolal Application No PCT/FR 03/02357

		CT/FR 03/02357			
	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
X	US 4 224 311 A (VANLERBERGHE GUY ET AL) 23 September 1980 (1980-09-23) cited in the application	2,4-6, 11,12, 19-21, 25-28, 32-38, 40,43,44			
	claims 4,13; examples 8,,G column 3, line 26 - line 37 column 3, line 52 - line 59				
X	US 3 523 084 A (HOFFMAN WILLIAM D ET AL) 4 August 1970 (1970-08-04) cited in the application column 2, line 44 - line 62; table I column 7, line 34 - line 57	1-17,19, 25-27, 32,36-39			
X	US 3 651 102 A (COOPERSMITH MYRON) 21 March 1972 (1972-03-21) column 3, line 5 -column 5, line 5	2,4-6, 11,12, 20,21, 25-27, 32,36-39			
	column 6, line 56 - line 72				
X	FEFER: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY, vol. 45, 1968, pages 5-10, XP001157275 cited in the application	2,4-6, 11,12, 20,21, 23, 25-27, 36-39			
	table 8				
X	BOCHKOVA ET AL.: ZHURNAL PRIKLADNI KHIMII, vol. 46, no. 8, 1973, pages 1929-1932, XP001157278 cited in the application table 3	1-19,22, 25-27,39			
Y	WO 02 17861 A (OREAL ;GRIMM SABINE (FR)) 7 March 2002 (2002-03-07) page 1, line 4 - line 10 page 3, line 13 - line 18 page 4, line 32 -page 5, line 10	1-46			
Y	WO 03 026698 A (OGUCHI NOZOMI ;KAKOKI HIROYUKI (JP); MIYAHARA REIJI (JP); OHMORI T) 3 April 2003 (2003-04-03) cited in the application abstract; claim 1	1-46			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

... formation on patent family members

Intermediate Application No PCT/FR 03/02357

	ent document in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US !	5928652	A	27-07-1999	FR	2745493		05-09-1997
- '	. 	-		CN	1173321		18-02-1998
				DE	69703708		25-01-2001
				DE	69703708		23-05-2001
				EP	0792633		03-09-1997
				ES	2154883		16-04-2001
				JP	3272258		08-04-2002
				JP	9241130		16-09-1997
US	5368857	A	29-11-1994	AU	8140894		06-06-1995
				CA	2169079		26-05-1995
				WO	9513791	A1	26-05-1995
				ËP	0729349		04-09-1996
	•			ĴΡ	9505065		20-05-1997
	•			NZ	276075		24-04-1997
				ZA	9408780		07-05-1996
US	4224311	Α	23-09-1980	LU	70719		19-08-1976
				DE	2535778		26-02-1976
				FR	2281744		12-03-1976
				GB	1517381	A	12-07-1978
LIS	3523084	A	04-08-1970	BE	700095	Α	18-12-1967
		••		DE	1618912		25-02-1971
				FR	1527494		31-05-1968
				GB	1158386		16-07-1969
				US	3441600		29-04-1969
				US	3562300		09-02-1971
				US	3564044		16-02-1971
US	3651102	Α	21-03-1972	GB	1199508		22-07-1970
-				JP	49024458		22-06-1974
				NL	6806074		04-11-1968
MU 	0217861	A	07-03-2002	FR	 2813184	A1	01-03-2002
		••		CN	1394134		29-01-2003
				EP	1315472		04-06-2003
				MO	0217861		07-03-2002
				US	2003082125		01-05-2003
						- ni	
			03-04-2003	_	03026698		03-04-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No PCT/FR 03/02357

A. CLASSEMENT	DE L'OBJET DE	A DEMANDE
A. CLASSEMENT CIB 7 A6	1K7/025	A61K7/027

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 928 652 A (BODELIN-LECOMTE SOPHIE) 27 juillet 1999 (1999-07-27)	1,2, 4-16,18, 19, 25-30, 33, 36-39, 41-44
	exemple COMP colonne 7, ligne 30	
X	US 5 368 857 A (CORCORAN CATHLEEN ET AL) 29 novembre 1994 (1994-11-29)	1-17,19, 25-27, 32-39, 41-46
	colonne 1, ligne 1 - ligne 3 colonne 5, ligne 20 - ligne 21 	12 10
	-/	

	<u> </u>			
χ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
° Catégories spéciales de documenta cités:	E' decument ultérious publié envès le dete de dépêt international eu le			
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	T° document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention			
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	X° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément Y° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres			
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)				
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens				
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais	documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *a° document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche Internationale			
25 février 2004	03/03/2004			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	Fonctionnaire autorisé			
NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Krattinger, B			
Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/02357

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	PC1/FR 03/0239/
	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'Indicationdes passages perti	nenta no. des revendications visées
Categorie	Additing and account in class, and in any democratic in the control of the contro	
X	US 4 224 311 A (VANLERBERGHE GUY ET AL) 23 septembre 1980 (1980-09-23) cité dans la demande revendications 4,13; exemples 8,,G colonne 3, ligne 26 - ligne 37	2,4-6, 11,12, 19-21, 25-28, 32-38, 40,43,44
	colonne 3, ligne 52 - ligne 59	
X	US 3 523 084 A (HOFFMAN WILLIAM D ET AL) 4 août 1970 (1970-08-04) cité dans la demande colonne 2, ligne 44 - ligne 62; tableau I colonne 7, ligne 34 - ligne 57	1-17,19, 25-27, 32,36-39
X .	US 3 651 102 A (COOPERSMITH MYRON) 21 mars 1972 (1972-03-21)	2,4-6, 11,12, 20,21, 25-27, 32,36-39
	colonne 3, ligne 5 -colonne 5, ligne 5 colonne 6, ligne 56 - ligne 72	
X	FEFER: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY, vol. 45, 1968, pages 5-10, XP001157275 cité dans la demande	2,4-6, 11,12, 20,21, 23, 25-27, 36-39
	tableau 8	30 33
x	BOCHKOVA ET AL.: ZHURNAL PRIKLADNI KHIMII, vol. 46, no. 8, 1973, pages 1929-1932, XP001157278 cité dans la demande tableau 3	1-19,22, 25-27,39
Y	WO 02 17861 A (OREAL ;GRIMM SABINE (FR)) 7 mars 2002 (2002-03-07) page 1, ligne 4 - ligne 10 page 3, ligne 13 - ligne 18 page 4, ligne 32 -page 5, ligne 10	1-46
Υ	WO 03 026698 A (OGUCHI NOZOMI ;KAKOKI HIROYUKI (JP); MIYAHARA REIJI (JP); OHMORI T) 3 avril 2003 (2003-04-03) cité dans la demande abrégé; revendication 1	1-46

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relati

nembres de familles de brevets

PCT/FR 03/02357

Document brevet cité u rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la familie de brevat(s)	Date de publication
US 5928652	Α	27-07-1999	FR	2745493 A1	05-09-1997
		2, 0, 25,	CN	1173321 A	18-02-1998
			DE	69703708 D1	25-01-2001
			DE	69703708 T2	23-05-2001
			ÉP	0792633 A1	03-09-1997
			ËS	2154883 T3	16-04-2001
			JP	3272258 B2	08-04-2002
			JP	9241130 A	16-09-1997
US 5368857		29-11-1994	AU	8140894 A	06-06-1995
	••	25 12 155	CA	2169079 A1	26-05-1995
			WO	9513791 A1	26-05-1995
			ËP	0729349 A1	04-09-1996
			ĴΡ	9505065 T	20-05-1997
			NZ	276075 A	24-04-1997
			ZA	9408780 A	07-05-1996
US 4224311	A	23-09-1980	LU	70719 A1	19-08-1976
	••		DE	2535778 A1	26-02-1976
			FR	2281744 A1	12-03-1976
			GB	1517381 A	12-07-1978
US 3523084	Α	04-08-1970	BE	700095 A	18-12-1967
			DE	1618912 A1	25-02-1971
			FR	1527494 A	31-05-1968
			GB	1158386 A	16-07-1969
			US	3441600 A	29-04-1969
			US	3562300 A	09-02-1971
			US	3564044 A	16-02-1971
US 3651102	Α	21-03-1972	GB	1199508 A	22-07-1970
			JP	49024458 B	22-06-1974
			NL	6806074 A	04-11-1968
WO 0217861	Α	07-03-2002	FR	2813184 A1	01-03-2002
			CN	1394134 T	29-01-2003
			EP	1315472 A1	04-06-2003
			WO	0217861 A1	07-03-2002
			US	2003082125 A1	01-05-2003
W0 03026698	Α	03-04-2003	WO	03026698 A1	03-04-2003